

## Verfahren zur Hydrocyanierung von Butadien

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Pentennitril durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien in Gegenwart mindestens eines Katalysators.

Adipodinitril ist ein wichtiges Ausgangsprodukt in der Nylonherstellung, das durch zweifache Hydrocyanierung von 1,3-Butadien erhalten wird. Dabei wird in einer ersten  
10 Hydrocyanierung 1,3-Butadien zu 3-Pentennitril hydrocyaniert. In einer zweiten, sich anschließenden Hydrocyanierung wird 3-Pentennitril mit Cyanwasserstoff zu Adipodinitril umgesetzt. Beide Hydrocyanierungen werden durch Nickel(0)-Phosphor-Komplexe katalysiert.

- 15 Wenn die Konzentration an Cyanwasserstoff während der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien zu groß ist, kommt es zu einer Bildung von Nickel(II)-cyaniden. Die Bildung dieser Nickel(II)-salze ist auf eine Oxidation des Nickel(0)-katalysators mit Cyanwasserstoff zurückzuführen.

- 20 Casalnuovo beschreibt in J. Am. Chem. Soc. 116, Seite 9.869 (1994) einen Reaktionsmechanismus für die Hydrocyanierung von Olefinen unter Bildung von Nickel(II)-cyanid durch Oxidation des Nickel(0)-katalysators mit Cyanwasserstoff in einer Parallelreaktion.

- 25 Aus den bekannten Verfahren zur Herstellung von 3-Pentennitril ist nicht bekannt, wie während der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien die Konzentration an Cyanwasserstoff so niedrig gehalten werden kann, dass einerseits eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrocyanierung sichergestellt wird und andererseits die Bildung von Nickel(II)-cyaniden vermieden werden kann.

- 30 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit, ein Verfahren zur Herstellung von 3-Pentennitril durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien in Gegenwart mindestens eines Katalysators bereitzustellen, bei dem eine ausreichende Hydrocyanierungsgeschwindigkeit erreicht wird und gleichzeitig die Bildung von Nickel(II)-cyaniden vermieden wird.  
35 wird.

- Die Lösung dieser Aufgabe geht aus von einem Verfahren zur Herstellung von 3-Pentennitril durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien in Gegenwart mindestens eines Katalysators. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet,  
40 dass die Hydrocyanierung in einem Schlaufenreaktor mit mindestens einer Zuleitung

und mindestens einer Ableitung, einem externem Umpumpkreislauf, einem Einleitrohr und mindestens einer Strahldüse zum Antrieb der inneren Zirkulation durchgeführt wird. Durch das Umpumpen wird der nötige Vordruck für die Verdüsung über die Strahldüse erzeugt. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Umpumpkreis so  
5 gestaltet, dass das Volumen der Rohrleitungen und Apparate im Umpumpkreislauf als Nachreaktionszone genutzt werden kann.

Die Verwendung eines Schlaufenreaktors in einer Hydrocyanierung von 1,3-Butadien ist wegen der kurzen Einmischzeiten und dem damit verbundenen geringen Umfang an  
10 lokalen Überschussskonzentrationen von Cyanwasserstoff vorteilhaft, weil die Nickelcyanidbildungsrate gegenüber der Produktbildungsrate abnimmt.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich durchgeführt.

15 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren in flüssiger Phase durchgeführt. Daher wird der Druck im Reaktor vorzugsweise so eingestellt, dass unter der verwendeten Reaktionstemperatur die Reaktanden in flüssiger Form vorliegen. Ferner ist es bevorzugt, dass das 1,3-Butadien und  
20 der Cyanwasserstoff in flüssiger Form in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Schlaufenreaktor geflutet gefahren. Unter einer gefluteten Fahrweise wird verstanden,  
25 dass die Eindüsung in die Flüssigphase erfolgt, und eine Gasphase in den Reaktor nicht eingemischt wird, so dass im Reaktionsvolumen kein wesentlicher Anteil an Gasphase, vorzugsweise keine Gasphase vorhanden ist, und vorzugsweise im Inneren des Schlaufenreaktors keine Gasphase vorhanden ist. Eine geflutete Fahrweise in dem erfindungsgemäßen Verfahren ist bevorzugt, da bei einer zweiphasigen Fahrweise 1,3-  
30 Butadien in der Flüssigphase abgereichert wird. Damit wird Cyanwasserstoff angereichert und es bildet sich vermehrt Nickel(II)-cyanid.

Für Hydrocyanierungen können ein oder mehrere Reaktoren verwendet werden, die bei Verwendung von mehreren Reaktoren vorzugsweise in Reihe geschaltet werden.

35 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird neben dem Schlaufenreaktor ein oder mehrere weitere Reaktoren verwendet, wobei mindestens zwei Reaktoren in Reihe geschaltet sind, Cyanwasserstoff in mehr als einen Reaktor und 1,3-Butadien und der mindestens eine Katalysator in den ersten der in Reihe geschalteten Reaktoren eingeführt werden.  
40

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nur ein Reaktor verwendet, in den Cyanwasserstoff, 1,3-Butadien und der mindestens eine Katalysator dosiert werden.

- 5 In dem erfindungsgemäßen Verfahren können einer oder mehrere dieser Reaktoren Schlaufenreaktoren sein, besonders bevorzugt Reaktoren in die Cyanwasserstoff eingeleitet wird.

- 10 1,3-Butadien, der mindestens eine Katalysator und Cyanwasserstoff können über getrennte Zuläufe in die innere Schlaufe des erfindungsgemäß verwendeten Schlaufenreaktors dosiert werden. Dabei wird Cyanwasserstoff bevorzugt über die Strahldüse dosiert. Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Schlaufenreaktor ist besonders bevorzugt mit einer Düse ausgestattet, die einen Zulauf für Cyanwasserstoff und einen Zulauf für den externen Kreislaufstrom aufweist. Dadurch ergibt sich die
- 15 Möglichkeit, dass 3-Pentennitril als Umsetzungsprodukt des Reaktors an der Stelle entnommen werden kann, wo der interne Zirkulationsstrom die längste Umlaufzeit vor dem Vermischen mit dem Treibstrahl hat.

- 20 Darüber hinaus ist es bevorzugt, dass der Cyanwasserstoff in einem inneren Einleitrohr geführt wird und der Umpumpstrom coaxial um dieses Einleitrohr herumgeführt wird, da dies eine sehr gute Vermischung der Reaktanden ohne lokale Überkonzentrationen an Cyanwasserstoff gegenüber dem im Umpumpstrom enthaltenen mindestens einen Katalysator ergibt. Diese Überkonzentrationen würden wiederum zu einer erhöhten Bildungsrate an Nickel(II)cyanid-Verbindungen führen.

- 25 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das 1,3-Butadien und/oder der mindestens eine Katalysator in den externen Umpumpkreis des Schlaufenreaktors eindosiert.

- 30 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Schlaufenreaktor vertikal gebaut und die Düse oben eingebaut.

- 35 Die Einleitstelle zum Eindosieren von Cyanwasserstoff in den Schlaufenreaktor ist vorzugsweise gekühlt.

- Um Fouling in nachgeschalteten Verfahrensstufen zu vermeiden, ist es bevorzugt, dass dem Schlaufenreaktor ein Nachreaktor nachgeschaltet ist, der vorzugsweise eine Rohrcharakteristik aufweist.

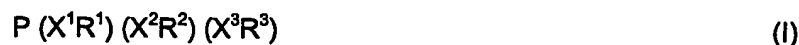
- 40

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die Umsetzung von 1,3-Butadien und Cyanwasserstoff an mindestens einem Katalysator. Als Katalysatoren werden Nickel(0)-Katalysator-Komplexe verwendet.

Bei den Ni(0)-Komplexen, die phosphorhaltige Liganden und/oder freie phosphorhaltige Liganden enthalten, handelt es sich bevorzugt um homogen gelöste Nickel(0)-Komplexe.

Die phosphorhaltigen Liganden der Nickel(0)-Komplexe und die freien phosphorhaltigen Liganden sind vorzugsweise ausgewählt aus mono- oder bidentaten Phosphinen, Phosphenen, Phosphiniten und Phosphoniten.

Diese phosphorhaltigen Liganden weisen vorzugsweise die Formel I auf:



Unter Verbindung I wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

Erfindungsgemäß sind  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$ ,  $\text{X}^3$  unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung. Falls alle der Gruppen  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$  und  $\text{X}^3$  für Einzelbindungen stehen, so stellt Verbindung I ein Phosphin der Formel  $\text{P}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3)$  mit den für  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

Falls zwei der Gruppen  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$  und  $\text{X}^3$  für Einzelbindungen stehen und eine für Sauerstoff, so stellt Verbindung I ein Phosphinit der Formel  $\text{P}(\text{OR}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)$  oder  $\text{P}(\text{R}^1)(\text{OR}^2)(\text{R}^3)$  oder  $\text{P}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{OR}^3)$  mit den für  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  weiter unten genannten Bedeutungen dar.

Falls eine der Gruppen  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$  und  $\text{X}^3$  für eine Einzelbindung steht und zwei für Sauerstoff, so stellt Verbindung I ein Phosphonit der Formel  $\text{P}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{R}^3)$  oder  $\text{P}(\text{R}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)$  oder  $\text{P}(\text{OR}^1)(\text{R}^2)(\text{OR}^3)$  mit den für  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

In einer bevorzugten Ausführungsform sollten alle der Gruppen  $\text{X}^1$ ,  $\text{X}^2$  und  $\text{X}^3$  für Sauerstoff stehen, so dass Verbindung I vorteilhaft ein Phosphit der Formel  $\text{P}(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)$  mit den für  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  weiter unten genannten Bedeutungen darstellt.

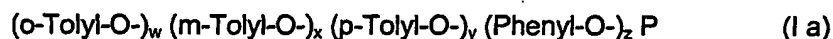
Erfindungsgemäß stehen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für gleiche oder unterschiedliche organische Reste. Als  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  kommen unabhängig voneinander

Alkylreste, vorzugsweise mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Aryl-Gruppen, wie Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, oder Hydrocarbyl, vorzugsweise mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie 1,1'-Biphenol, 1,1'-Binaphthol in Betracht. Die Gruppen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> können miteinander direkt, also nicht allein über das zentrale Phosphor-Atom, verbunden sein. Vorzugsweise sind die Gruppen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> nicht miteinander direkt verbunden.

In einer bevorzugten Ausführungsform kommen als Gruppen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl und p-Tolyl in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Phenyl-Gruppen sein.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> o-Tolyl-Gruppen sein.

Als besonders bevorzugte Verbindungen I können solche der Formel I a



eingesetzt werden, wobei w, x, y und z eine natürliche Zahl bedeuten, und folgende Bedingungen gelten:  $w + x + y + z = 3$  und  $w, z \leq 2$ .

Solche Verbindungen I a sind z.B. (p-Tolyl-O-)(Phenyl-O)<sub>2</sub>P, (m-Tolyl-O-)(Phenyl-O)<sub>2</sub>P, (o-Tolyl-O-)(Phenyl-O)<sub>2</sub>P, (p-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(Phenyl-O)P, (m-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(Phenyl-O)P, (o-Tolyl-O-)<sub>2</sub>(Phenyl-O)P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O)(Phenyl-O)P, (o-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O)(Phenyl-O)P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O)(Phenyl-O)P, (p-Tolyl-O)<sub>3</sub>P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O)<sub>2</sub>P, (o-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O)<sub>2</sub>P, (m-Tolyl-O)<sub>2</sub>(p-Tolyl-O)P, (o-Tolyl-O)<sub>2</sub>(p-Tolyl-O)P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O)P, (m-Tolyl-O)<sub>3</sub>P, (o-Tolyl-O-)(m-Tolyl-O)<sub>2</sub>P (o-Tolyl-O)<sub>2</sub>(m-Tolyl-O)P, oder Gemische solcher Verbindungen.

Gemische enthaltend (m-Tolyl-O)<sub>3</sub>P, (m-Tolyl-O)<sub>2</sub>(p-Tolyl-O)P, (m-Tolyl-O-)(p-Tolyl-O)<sub>2</sub>P und (p-Tolyl-O)<sub>3</sub>P kann man beispielsweise durch Umsetzung eines Gemisches enthaltend m-Kresol und p-Kresol, insbesondere im Molverhältnis 2 : 1, wie es bei der destillativen Aufarbeitung von Erdöl anfällt, mit einem Phosphortrihalogenid, wie Phosphortrichlorid, erhalten.

In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform kommen als phosphorhaltige Liganden die in der DE-A 199 53 058 näher beschriebenen Phosphite der Formel I b in Betracht:



mit

5

$R^1$ : aromatischer Rest mit einem  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylsubstituenten in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, anellierten aromatischen System,

10

$R^2$ : aromatischer Rest mit einem  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylsubstituenten in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem in m-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, anellierten aromatischen System, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,

15

20

$R^3$ : aromatischer Rest mit einem  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylsubstituenten in p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, oder mit einem aromatischen Substituenten in p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,

25

$R^4$ : aromatischer Rest, der in o-, m- und p-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, andere als die für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  definierten Substituenten trägt, wobei der aromatische Rest in o-Stellung zu dem Sauerstoffatom, das das Phosphoratom mit dem aromatischen System verbindet, ein Wasserstoffatom trägt,

30

35  $x$ : 1 oder 2,

$y$ ,  $z$ ,  $p$ : unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 mit der Maßgabe, dass  $x+y+z+p = 3$ .

Bevorzugte Phosphite der Formel I b sind der DE-A 199 53 058 zu entnehmen. Als Rest  $R^1$  kommen vorteilhaft o-Tolyl-, o-Ethyl-phenyl-, o-n-Propyl-phenyl-, o-Isopropyl-

40

phenyl-, o-n-Butyl-phenyl-, o-sek-Butyl-phenyl-, o-tert-Butyl-phenyl-, (o-Phenyl)-Phenyl- oder 1-Naphthyl- Gruppen in Betracht.

- 5 Als Rest  $R^2$  sind m-Tolyl-, m-Ethyl-phenyl-, m-n-Propyl-phenyl-, m-Isopropyl-phenyl-, m-n-Butyl-phenyl-, m-sek-Butyl-phenyl-, m-tert-Butyl-phenyl-, (m-Phenyl)-Phenyl- oder 2-Naphthyl- Gruppen bevorzugt.

- 10 Als Rest  $R^3$  kommen vorteilhaft p-Tolyl-, p-Ethyl-phenyl-, p-n-Propyl-phenyl-, p-Isopropyl-phenyl-, p-n-Butyl-phenyl-, p-sek-Butyl-phenyl-, p-tert-Butyl-phenyl- oder (p-Phenyl)-Phenyl-Gruppen in Betracht.

Rest  $R^4$  ist bevorzugt Phenyl. Vorzugsweise ist p gleich null. Für die Indizes x, y, z und p in Verbindung I b ergeben sich folgende Möglichkeiten:

x	y	z	p
1	0	0	2
1	0	1	1
1	1	0	1
2	0	0	1
1	0	2	0
1	1	1	0
1	2	0	0
2	0	1	0
2	1	0	0

Bevorzugte Phosphite der Formel I b sind solche, in denen p gleich null ist sowie R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt sind aus o-Isopropyl-phenyl, m-Tolyl und p-Tolyl, und R<sup>4</sup> Phenyl ist.

Besonders bevorzugte Phosphite der Formel I b sind solche, in denen R<sup>1</sup> der o-Isopropyl-phenyl-Rest, R<sup>2</sup> der m-Tolylrest und R<sup>3</sup> der p-Tolylrest ist mit den in der vorstehenden Tabelle genannten Indizes; außerdem solche, in denen R<sup>1</sup> der o-Tolylrest, R<sup>2</sup> der m-Tolylrest und R<sup>3</sup> der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; weiterhin solche, in denen R<sup>1</sup> der 1-Naphthylrest, R<sup>2</sup> der m-Tolylrest und R<sup>3</sup> der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; außerdem solche, in denen R<sup>1</sup> der o-Tolylrest, R<sup>2</sup> der 2-Naphthylrest und R<sup>3</sup> der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; und schließlich solche, in denen R<sup>1</sup> der o-Isopropyl-phenyl-Rest, R<sup>2</sup> der 2-Naphthylrest und R<sup>3</sup> der p-Tolylrest ist mit den in der Tabelle genannten Indizes; sowie Gemische dieser Phosphite.

Phosphite der Formel I b können erhalten werden, indem man

- a) ein Phosphortrihalogenid mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R<sup>1</sup>OH, R<sup>2</sup>OH, R<sup>3</sup>OH und R<sup>4</sup>OH oder deren Gemische umgesetzt unter Erhalt eines Dihalogenophosphorigsäuremonoesters,
- b) den genannten Dihalogenophosphorigsäuremonoester mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R<sup>1</sup>OH, R<sup>2</sup>OH, R<sup>3</sup>OH und R<sup>4</sup>OH oder deren Gemische umgesetzt unter Erhalt eines Monohalogenophosphorigsäurediesters und
- c) den genannten Monohalogenophosphorigsäurediester mit einem Alkohol ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus R<sup>1</sup>OH, R<sup>2</sup>OH, R<sup>3</sup>OH und R<sup>4</sup>OH oder deren

Gemische umgesetzt unter Erhalt eines Phosphits der Formel I b.

Die Umsetzung kann in drei getrennten Schritten durchgeführt werden. Ebenso können zwei der drei Schritte kombiniert werden, also a) mit b) oder b) mit c). Alternativ können  
5 alle der Schritte a), b) und c) miteinander kombiniert werden.

Dabei kann man geeignete Parameter und Mengen der Alkohole ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $R^1OH$ ,  $R^2OH$ ,  $R^3OH$  und  $R^4OH$  oder deren Gemische durch einige einfache Vorversuche leicht ermitteln.

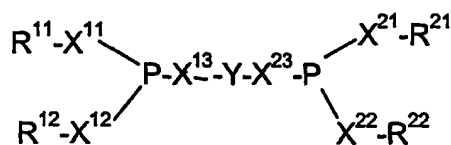
10

Als Phosphortrihalogenid kommen grundsätzlich alle Phosphortrihalogenide, vorzugsweise solche, in denen als Halogenid Cl, Br, I, insbesondere Cl, eingesetzt wird, sowie deren Gemische in Betracht. Es können auch Gemische verschiedener gleich oder unterschiedlich halogensubstituierter Phosphine als Phosphortrihalogenid eingesetzt  
15 werden. Besonders bevorzugt ist  $PCl_3$ . Weitere Einzelheiten zu den Reaktionsbedingungen bei der Herstellung der Phosphite I b und zur Aufarbeitung sind der DE-A 199 53 058 zu entnehmen.

Die Phosphite I b können auch in Form eines Gemisches verschiedener Phosphite I b  
20 als Ligand verwendet werden. Ein solches Gemisch kann beispielsweise bei der Herstellung der Phosphite I b anfallen.

Es ist allerdings bevorzugt, dass der phosphorhaltige Ligand mehrzählig, insbesondere zweizählig ist. Daher weist der verwendete Ligand vorzugsweise die Formel II

25



(II)

auf, worin bedeuten

- |    |  |  |
|----|--|--|
| 30 | $X^{11}, X^{12}, X^{13}, X^{21}, X^{22}, X^{23}$ | unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung   |
|    | $R^{11}, R^{12}$                                 | unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste  |
| 35 | $R^{21}, R^{22}$                                 | unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste, |

Y

Brückengruppe

Unter Verbindung II wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel ver-  
standen.

In einer bevorzugten Ausführungsform können  $X^{11}$ ,  $X^{12}$ ,  $X^{13}$ ,  $X^{21}$ ,  $X^{22}$ ,  $X^{23}$  Sauerstoff darstellen. In einem solchen Fall ist die Brückengruppe Y mit Phosphit-Gruppen verknüpft.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können  $X^{11}$  und  $X^{12}$  Sauerstoff und  $X^{13}$  eine Einzelbindung oder  $X^{11}$  und  $X^{13}$  Sauerstoff und  $X^{12}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  und  $X^{13}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff oder  $X^{21}$  und  $X^{22}$  Sauerstoff und  $X^{23}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff und  $X^{22}$  eine Einzelbindung oder  $X^{23}$  Sauerstoff und  $X^{21}$  und  $X^{22}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$  Sauerstoff und  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphonits, Phosphinits oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphonits, sein kann.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können  $X^{13}$  Sauerstoff und  $X^{11}$  und  $X^{12}$  eine Einzelbindung oder  $X^{11}$  Sauerstoff und  $X^{12}$  und  $X^{13}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  und  $X^{13}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff oder  $X^{23}$  Sauerstoff und  $X^{21}$  und  $X^{22}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$  Sauerstoff und  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung oder  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphinits oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphinits, sein kann.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  und  $X^{13}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{11}$ ,  $X^{12}$  und  $X^{13}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphins ist. In einem solchen Fall können  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  Sauerstoff oder  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  eine Einzelbindung darstellen, so dass das mit  $X^{21}$ ,  $X^{22}$  und  $X^{23}$  umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphins, sein kann.

Als Brückengruppe Y kommen vorzugsweise substituierte, beispielsweise mit  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen in Betracht, vorzugsweise solche mit 6 bis

20 Kohlenstoffatomen im aromatischen System, insbesondere Pyrocatechol, Bis(phe-  
nol) oder Bis(naphthol).

5 Die Reste  $R^{11}$  und  $R^{12}$  können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche  
organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste  $R^{11}$  und  $R^{12}$  Arylreste, vor-  
zugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder  
einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halo-  
gen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl,  
oder unsubstituierte Arylgruppen.

10

Die Reste  $R^{21}$  und  $R^{22}$  können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche  
organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste  $R^{21}$  und  $R^{22}$  Arylreste, vor-  
zugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder  
einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halo-  
15 gen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl,  
oder unsubstituierte Arylgruppen.

Die Reste  $R^{11}$  und  $R^{12}$  können einzeln oder verbrückt sein. Auch die Reste  $R^{21}$  und  $R^{22}$   
können einzeln oder verbrückt sein. Die Reste  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{21}$  und  $R^{22}$  können alle ein-  
20 zeln, zwei verbrückt und zwei einzeln oder alle vier verbrückt sein in der beschriebenen  
Art.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,723,641 ge-  
nannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV und V in Betracht. In einer besonders  
25 bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,696 genannten Verbindungen  
der Formel I, II, III, IV, V, VI und VII, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 31  
eingesetzten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungs-  
form kommen die in US 5,821,378 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V,  
VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV und XV, insbesondere die dort in den Beispielen 1  
30 bis 73 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,695 ge-  
nannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V und VI, insbesondere die dort in den  
Beispielen 1 bis 6 eingesetzten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevor-  
35 zugten Ausführungsform kommen die in US 5,981,772 genannten Verbindungen der  
Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII und XIV, insbesondere die dort in  
den Beispielen 1 bis 66 eingesetzten Verbindungen, in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,127,567 ge-  
40 nannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 29 eingesetzten Verbindungen

in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,020,516 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX und X, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 33 eingesetzten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,959,135  
5 genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 13 eingesetzten Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,847,191 genannten Verbindungen der Formel I, II und III in Betracht. In einer besonders bevorzugten  
10 Ausführungsform kommen die in US 5,523,453 genannten Verbindungen, insbesondere die dort in Formel 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 und 21 dargestellten Verbindungen, in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 01/14392 genannten Verbindungen, vorzugsweise die dort in Formel V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XXI, XXII,  
15 XXIII dargestellten Verbindungen, in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 98/27054 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/13983 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders  
20 bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/64155 genannten Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 380 37 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung  
25 DE 100 460 25 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 101 502 85 genannten Verbindungen in Betracht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 101 502 86 genannten Verbindungen in Betracht. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung  
30 DE 102 071 65 genannten Verbindungen in Betracht. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen die in der US 2003/0100442 A1 genannten phosphorhaltigen Chelatliganden in Betracht.  
35

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen die in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung Aktenzeichen  
40 DE 103 50 999.2 vom 30.10.2003 genannten phosphorhaltigen Chelatliganden in Betracht.

Die beschriebenen Verbindungen I, I a, I b und II sowie deren Herstellung sind an sich bekannt. Als phosphorhaltiger Ligand können auch Mischungen, enthaltend mindestens zwei der Verbindungen I, I a, I b und II, eingesetzt werden.

5

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der phosphorhaltige Ligand des Nickel(0)-Komplexes und/oder der freie phosphorhaltige Ligand ausgewählt aus Tritolylphosphit, bidentaten phosphorhaltigen Chelatliganden, sowie den Phosphiten der Formel I b

10



worin  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus o-Isopropyl-phenyl, m-Tolyl und p-Tolyl,  $\text{R}^4$  Phenyl ist; x gleich 1 oder 2 ist, und y, z, p unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 sind mit der Maßgabe, dass  $x+y+z+p = 3$  ist; und deren Mischungen. Die Hydrocyanierung wird vorzugsweise bei Drücken von 0,1 bis 500 MPa, besonders bevorzugt 0,5 bis 50 MPa, insbesondere 1 bis 5 MPa durchgeführt. Die Reaktion wird vorzugsweise bei Temperaturen von 273 bis 473 K, besonders bevorzugt 313 bis 423 K, insbesondere bei 333 bis 393 K durchgeführt. Dabei haben sich durchschnittliche mittlere Verweilzeiten der flüssigen Reaktorphase im Bereich von 0,001 bis 100 Stunden, vorzugsweise 0,05 bis 20 Stunden, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Stunden, pro Reaktor als vorteilhaft erwiesen.

1,3-Butadien kann molar im Verhältnis 1:1 im Vergleich zu Cyanwasserstoff bezogen auf die Summe aller Zulaufe der Reaktorkaskade, dosiert werden. Es ist allerdings bevorzugt, bei der Reaktionsführung 1,3-Butadien so zu dosieren, dass die molaren Mengenverhältnisse zwischen 1,3-Butadien zu Cyanwasserstoff im Bereich von 1,6 : 1 bis 1,1 : 1, besonders bevorzugt 1,6 : 1 bis 1,3 : 1 liegen, wie in der DE-A-102 004 004 696 beschrieben. Bei Aufteilung des Cyanwasserstoffs in gleichen Teilen auf mehrere Reaktoren ergeben sich daraus für den einzelnen Reaktor betrachtet höhere Überschüsse an 1,3-Butadien, die durch die oben stehenden Angaben nicht angenommen sind.

Die Auslegung des Schlaufenreaktors in seiner Größe wird vorzugsweise so vorgenommen, dass der Restgehalt an Cyanwasserstoff im Austragsstrom aus dem Schlaufenreaktor kleiner als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 5 Gew.-%, insbesondere kleiner als 1 Gew.-%, bezogen auf die Masse des Austragsstromes, beträgt. Diese Angaben gelten bei den Zielumsätzen bzgl. 1,3-Butadien, bevorzugt auch bei niedrigeren Umsätzen als dem Zielumsatz, wenn der Katalysator zum Teil deaktiviert ist.

- Die Verwendung eines Schlaufenreaktors in einem Verfahren zur Herstellung von 3-Pentennitril ist wegen der kurzen Einmischzeiten und dem damit verbundenen geringen Umfang an lokalen Überschussskonzentrationen von Cyanwasserstoff bevorzugt.
- 5 Hierdurch wird die Nickelcyanidbildungsrate gegenüber der Produktbildungsrate herabgesetzt. Zudem kann die Reaktionsenergie aus dem vorliegenden System leicht abgeführt werden, da der Schlaufenreaktor erfindungsgemäß mit mindestens einen Wärmeübertrager im externen Umlauf ausgestattet ist.

**Ausführungsbeispiele:**

Im Folgenden wird in Ausführungsbeispielen der Vorteil von Strahlschlaufenreaktoren hinsichtlich der geringen Austrittskonzentration an Cyanwasserstoff exemplarisch aufgezeigt.

In allen Beispielen wird ein Strahlschlaufenreaktor mit einem Volumen von 12 l verwendet. Das innere Rohr hat einen Durchmesser von 50 mm und eine Länge von 1,4 m. Der Umpumpkreislauf besteht aus einer Pumpe und einem Wärmeübertrager, der als Kühler zur Abfuhr der Reaktionswärme verwendet wird. Die Apparate und die Leitung des Umpumpkreises haben ein Volumen von zusammen 20 l.

Cyanwasserstoff wird über eine auf 0°C gekühlte Treibstrahldüse am Kopf des vertikal gebauten Schlaufenreaktors eingedüst, 1,3-Butadien und der Katalysatorstrom werden in den Umpumpkreis mit einer Temperatur von 100°C eingeleitet. Die Entnahme des Produktstromes erfolgt aus dem äußeren Schenkel des internen Umlaufs bei ca. 75% der Höhe des Reaktors. Der Umpumpkreislaufstrom wird am unteren Ende des Reaktors abgezogen und über die Düse wieder eingespeist. Zwischen diesen beiden Punkten wird eine Temperaturdifferenz gemessen, die ein Maß für die Reaktionsrate im Inneren des Schlaufenreaktors ist. Die Temperatur am unteren Ausgang des Reaktors wird durch den Wärmeabzug im externen Kühler geregelt.

Als stabilisierende Liganden des Nickel(0)-Komplexes wird ein Gemisch aus dem Chelatliganden 1 und Tri-m/p-tolylphosphit verwendet. Die Katalysatorlösung wird erzeugt, indem man 40 kg einer Mischung mit 2,3 Gew.-% Nickel(0), 15 Gew.-% 3-Pentennitril und dem Rest Tri-m/p-tolylphosphit mit 104 kg einer anderen Mischung mit 23,1 % des Liganden 1 und dem Rest 3-Pentennitril abmischt unter Erhalt einer Lösung, die im folgenden mit Katalysatorlösung bezeichnet wird.

Aus dem Austragsstrom aus dem Schlaufenreaktor werden Proben gezogen. Durch Absorption des Cyanwasserstoffs in auf 0 °C gekühlter wässriger Natronlauge wird der Gehalt des Stromes an Cyanwasserstoff quantitativ entfernt und durch unmittelbar anschließende Titration der Natronlauge bestimmt.

Abkürzungen:

HCN = Cyanwasserstoff

BD = 1,3-Butadien

KAT = Katalysatorlösung

$\Delta T$  = Temperaturdifferenz zwischen Entnahmestelle Umpumpkreislaufstrom und Zu-

laufstelle Umpumpkreislaufstrom

**Beispiel 1:**

- 5 Dem Reaktor werden 7,5 kg/h HCN zugeführt, in den Umlaufkreis werden 18,0 kg/h BD und 11,7 kg/h KAT dosiert. Es fällt ein Produktstrom von 37,2 kg/h an.  $\Delta T$  beträgt nach 48 h Laufzeit 4 K. Die Analyse zu diesem Zeitpunkt ergibt einen Gehalt von HCN im Austragsstrom von 90 Gew.-ppm.

- 10 Dieses Beispiel illustriert die geringe HCN-Konzentration, die sich im aufzuarbeitenden Produktstrom ergibt. Der Umsatz des Butadiens ist dabei hoch im Vergleich zu Beispiel 2.

**Beispiel 2:**

- 15 Dem Reaktor werden 7,5 kg/h HCN zugeführt, in den Umlaufkreis werden 18,0 kg/h BD und 2,6 kg/h KAT dosiert. Es fällt ein Produktstrom von 28,1 kg/h an.  $\Delta T$  beträgt nach 46 h Laufzeit 2 K. Die Analyse zu diesem Zeitpunkt ergibt einen Gehalt von HCN im Austragsstrom von 1470 Gew.-ppm.
- 20 Dieses Beispiel illustriert, dass auch bei niedrigerem Umsatz, der sich durch die höhere Katalysatorbelastung als in Beispiel 1 ergibt, der aufzuarbeitende Produktstrom nur eine geringe Menge HCN enthält.

**Beispiel 3:**

- 25 Dem Reaktor werden 7,5 kg/h HCN zugeführt, in den Umlaufkreis werden 21,0 kg/h BD und 31,7 kg/h KAT dosiert. Es fällt ein Produktstrom von 60,2 kg/h an. Der Austragsstrom erfuhr nach dem Austritt aus dem Reaktor eine Aufarbeitung, wie sie in Beispiel 1 der DE-A-102 004 004 724 beschrieben ist. Der Dabei anfallende Katalysator-Rückführstrom wurde ohne Ausschleusung und Frischkatalysatorergänzung in der oben beschriebenen Menge zurückgefahren. Die Menge an Butadien enthält ebenso das auf diese Weise zurückgeführte Butadien, das um die entsprechend nötige Menge Frischbutadien ergänzt wurde.
- 30
- 35 Nach 2 h Laufzeit beträgt  $\Delta T$  5,5 K. Die Analyse zu diesem Zeitpunkt ergibt einen Gehalt von HCN im Austragsstrom von kleiner 10 Gew.-ppm. Nach 126 h Laufzeit beträgt  $\Delta T$  2,5 K. Die Analyse zu diesem Zeitpunkt ergibt einen Gehalt von HCN im Austragsstrom von 2260 Gew.-ppm.

Das Beispiel zeigt, dass auch bei einbrechendem Umsatz infolge von Katalysatordeaktivierung in einem geschlossenen Katalysatorkreislauf der HCN-Gehalt im auszuarbeitenden Produktstrom niedrig bleibt.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 3-Pentennitril durch Hydrocyanierung von 1,3-Butadien in Gegenwart mindestens eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrocyanierung in einem Schlaufenreaktor mit mindestens einer Zuleitung und mindestens einer Ableitung, einem externen Umpumpkreislauf, einem Einleitrohr und mindestens einer Strahldüse zum Antrieb der inneren Zirkulation durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren kontinuierlich durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in flüssiger Phase durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Schlaufenreaktor geflutet gefahren wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass für die Hydrocyanierung neben dem Schlaufenreaktor ein oder mehrere weitere Reaktoren verwendet werden, wobei mindestens zwei Reaktoren in Reihe geschaltet sind, Cyanwasserstoff in mehr als einen Reaktor und 1,3-Butadien und der mindestens eine Katalysator in den ersten der in Reihe geschalteten Reaktoren eingeführt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Cyanwasserstoff in dem Schlaufenreaktor in einem inneren Einleitrohr geführt wird und der Umpumpstrom coaxial um dieses Einleitrohr herumgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass 3-Pentennitril an der Stelle des Schlaufenreaktors entnommen wird, wo der interne Zirkulationsstrom die längste Umlaufzeit vor dem Vermischen mit dem Treibstrahl hat.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei 1,3-Butadien und/oder der mindestens eine Katalysator in den externen Umpumpkreis eidosiert werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Einleitstelle zur Dosierung des Cyanwasserstoffs gekühlt ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass dem Schlaufenreaktor ein Nachreaktor mit Rohrcharakteristik nachgeschaltet ist.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/000780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C253/10 C07C255/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99/07671 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; FISCHER, JAKOB; SIEGEL, WOLFGANG) 18 February 1999 (1999-02-18) page 11, line 27 - page 13, line 13; claims; examples	1-10
Y	WALTER BRÖTZ; AXEL SCHÖNBUCHER: "Technische Chemie I (Grundverfahren)" 1982, VERLAG CHEMIE, WEINHEIM; DEEFIELD BEACH, FLORIDA; BASEL, XP002328711 Seiten 157, 158, 246, 247	1-10
A	US 3 850 973 A (SEIDEL W, US ET AL) 26 November 1974 (1974-11-26) claims; examples	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the International filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

19 May 2005

Date of mailing of the International search report

02/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zervas, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/000780

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9907671	A	18-02-1999	DE 19733682 A1	11-02-1999
			AU 9257098 A	01-03-1999
			BR 9810978 A	08-08-2000
			CA 2298585 A1	18-02-1999
			CN 1266424 A	13-09-2000
			DE 59810804 D1	25-03-2004
			WO 9907671 A1	18-02-1999
			EP 1003716 A1	31-05-2000
			ES 2216308 T3	16-10-2004
			ID 24307 A	13-07-2000
			JP 2001513528 T	04-09-2001
			RU 2228329 C2	10-05-2004
			TR 200000327 T2	21-11-2000
			TW 466221 B	01-12-2001
			US 6169198 B1	02-01-2001
US 3850973	A	26-11-1974	BE 820308 A1	25-03-1975
			CA 1031368 A1	16-05-1978
			DE 2445731 A1	03-04-1975
			FR 2244753 A1	18-04-1975
			GB 1436932 A	26-05-1976
			IT 1022318 B	20-03-1978
			JP 1207432 C	11-05-1984
			JP 50059326 A	22-05-1975
			JP 58042183 B	17-09-1983
			NL 7412665 A	01-04-1975

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000780

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C07C253/10 C07C255/07

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 99/07671 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; FISCHER, JAKOB; SIEGEL, WOLFGANG) 18. Februar 1999 (1999-02-18) Seite 11, Zeile 27 - Seite 13, Zeile 13; Ansprüche; Beispiele	1-10
Y	WALTER BRÖTZ; AXEL SCHÖNBUCHER: "Technische Chemie I (Grundverfahren)" 1982, VERLAG CHEMIE, WEINHEIM; DEEFIELD BEACH, FLORIDA; BASEL, XP002328711 Seiten 157, 158, 246, 247	1-10
A	US 3 850 973 A (SEIDEL W, US ET AL) 26. November 1974 (1974-11-26) Ansprüche; Beispiele	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Mai 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/06/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zervas, B

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000780

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9907671	A	18-02-1999	DE	19733682 A1	11-02-1999
			AU	9257098 A	01-03-1999
			BR	9810978 A	08-08-2000
			CA	2298585 A1	18-02-1999
			CN	1266424 A	13-09-2000
			DE	59810804 D1	25-03-2004
			WO	9907671 A1	18-02-1999
			EP	1003716 A1	31-05-2000
			ES	2216308 T3	16-10-2004
			ID	24307 A	13-07-2000
			JP	2001513528 T	04-09-2001
			RU	2228329 C2	10-05-2004
			TR	200000327 T2	21-11-2000
			TW	466221 B	01-12-2001
			US	6169198 B1	02-01-2001
US 3850973	A	26-11-1974	BE	820308 A1	25-03-1975
			CA	1031368 A1	16-05-1978
			DE	2445731 A1	03-04-1975
			FR	2244753 A1	18-04-1975
			GB	1436932 A	26-05-1976
			IT	1022318 B	20-03-1978
			JP	1207432 C	11-05-1984
			JP	50059326 A	22-05-1975
			JP	58042183 B	17-09-1983
			NL	7412665 A	01-04-1975